

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013408771 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-580709/200055

XRAM Acc No: C00-172974

XRPX Acc No: N00-429840

**Toner for use in electrophotography, comprises toner particles and highly hydrophobic fine silica powder which has transmittance of measuring sample fluid at specified methanol content**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: TAMURA O

Number of Countries: 027 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1031885	A1	20000830	EP 2000103709	A	20000222	200055 B
JP 2000310884	A	20001107	JP 200046808	A	20000218	200061
US 6197470	B1	20010306	US 2000511003	A	20000222	200115

Priority Applications (No Type Date): JP 200046808 A 20000218; JP 9943881 A 19990222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1031885	A1	E	33	G03G-009/097	
------------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000310884	A		22	G03G-009/08	
---------------	---	--	----	-------------	--

US 6197470	B1			G03G-009/08	
------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 1031885 A1

NOVELTY - A toner comprises toner particles and highly hydrophobic fine silica powder, which has the transmittance of the measuring sample fluid at a methanol content of 60-72 vol.%, preferably 74-90 vol.% when its hydrophobic properties are represented using methanol-dropping transmittance curve.

DETAILED DESCRIPTION - A toner having a weight average particle diameter of 3.5-9.9 (preferably) 3.5-6.5  $\mu\text{m}$  comprises toner particles and a hydrophobic fine silica powder. The hydrophobic fine silica powder has the transmittance of the measuring sample fluid at a methanol content of not less than 60-72 vol.%, preferably 74-90 vol.%, when the hydrophobic properties possessed by the hydrophobic fine silica powder are represented by using a methanol-dropping transmittance curve, which is prepared by measuring transmittance using light at 780 nm wavelength while adding methanol dropwise at 1.3 ml/min to a measuring sample. This sample was prepared by adding the hydrophobic fine silica powder at 0.06 g in 70 ml of 60 vol.% methanol aqueous solution.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) an apparatus unit that is detachably mountable on a main assembly of an image forming apparatus comprising an electrostatic latent image bearer (1) i.e. a photosensitive drum for holding the electrostatic latent image, and a developer having the toner for developing the electrostatic latent image to form a toner image; and

(b) an image forming method comprising forming the electrostatic latent image on an electrostatic image bearer, developing the electrostatic latent image by a developer having the toner to form a toner image, transferring the toner image to a transfer paper (P) with or without an intermediate transfer member, and fixing the toner image that is held on the transfer paper.

USE - For use in electrophotography.

ADVANTAGE - The toner does not cause any drum melt-adhesion in

every environment and keeps smeared images from occurring even in an environment of high temperature and humidity. It keeps photosensitive drums from abrasion and makes its service life longer, thus, providing good transfer efficiency.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a schematic illustration of an image forming apparatus.

Electrostatic latent image bearer (1)

Charging roller (2)

Cleaning blade (11)

Transfer paper (P)

pp; 33 DwgNo 2/4

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Component: The hydrophobic fine silica powder with a carbon content of 4.5-12 wt.% has been treated with a silane coupling agent in the presence of water vapor, and been subjected to hydrophobic treatment by spraying a silicone oil or silicon varnish having a viscosity at 25degreesC of 10-2,000 cSt while being heated at 50-200degreesC. It has a transmittance of the measuring sample fluid at a methanol content of 75-90 vol.%, preferably 76-85 vol.%. It has a number-average particle diameter of at most 0.1 microns as primary particles, and a BET specific surface area of 10-550 m<sup>2</sup>/g as measured by nitrogen gas adsorption. Negatively chargeable toner particles and fine silica powder have negative triboelectric chargeability to iron powder of -2.0 to -50 microC/g and -50 to -300 microC/g, respectively.

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: A second inorganic powder has externally been added to the toner particles. It is a composite oxide having a number-average particle diameter of 0.12-3.0 microns as primary particles, preferably fine strontium titanate powder, calcium titanate powder, or silicon titanate powder.

IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Process: As the electrostatic latent image is formed, a contact charger, which comprises a charging roller (2), is brought into contact with the photosensitive drum surface to charge it primarily so that the electrostatic latent image is formed on the primarily charged photosensitive drum upon exposure to light. After the toner has been transferred, a cleaner, which comprises a cleaning blade (11), is brought into contact with the electrostatic latent image bearer.

Title Terms: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; TONER; PARTICLE; HIGH; HYDROPHOBIC; FINE; SILICA; POWDER; TRANSMITTANCE; MEASURE; SAMPLE; FLUID; SPECIFIED; METHANOL; CONTENT

Derwent Class: A26; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-015/02; G03G-015/08;

G03G-021/10

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C; S06-A04C9

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; H0000; H0011-R; S9999 S1456-R; S9999 S1387; P1741 ; P1752

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; K9847-R K9790

\*003\* 018; B9999 B5209 B5185 B4740; Q9999 Q6791; N9999 N6439; N9999 N5812-R; N9999 N6144; B9999 B5323 B5298 B5276

\*004\* 018; A999 A340-R; S9999 S1376

<02>

\*001\* 018; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; H0000; S9999 S1376; A999 A782; A999 A340-R; P1150 ; P1343

<03>

\*001\* 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1376; S9999 S1627 S1605

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-310884  
(P2000-310884A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 5	G 0 3 G 9/08	3 7 5
	3 7 1		3 7 1
	3 7 4		3 7 4
15/02	1 0 2	15/02	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数77 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-46808 (P2000-46808)

(22) 出願日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(31) 優先権主張番号 特願平11-43881

(32) 優先日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田村 修

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 トナー、画像形成方法、及び装置ユニット

(57) 【要約】

【課題】 全ての環境下でドラム融着を発生させることなく、高温・高湿環境下でも画像流れを生じさせない、転写効率が良好で、ドラム削れを抑制してドラムの長寿命化を達成できるトナーを提供することにある。

【解決手段】 疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に、疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液にメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、(i)メタノール含有率60～72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上であるトナー、画像形成方法、装置ユニット。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも含有するトナーにおいて、該疎水性シリカ微粉体は、疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積％及び水40体積％からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に、疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液にメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とするトナー。

(i) メタノール含有率60乃至72体積％における上記測定用サンプル液の透過率が95％以上であり、且つ、(ii) メタノール含有率74体積％における上記測定用サンプル液の透過率が90％以上である。

【請求項2】 更に、メタノール含有率75体積％における測定用サンプル液の透過率が90％以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 更に、メタノール含有率76体積％における測定用サンプル液の透過率が85％以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 疎水性シリカ微粉体のカーボン含有量が、4.5乃至12.0質量％である請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】 疎水性シリカ微粉体が、有機ケイ素化合物で処理されている請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項6】 疎水性シリカ微粉体が、シリコーンオイル又はシリコーンワニスで処理されている請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項7】 疎水性シリカ微粉体が、シリコーンオイル又はシリコーンワニスで処理された後、200℃以上で加熱処理されている請求項6に記載のトナー。

【請求項8】 疎水性シリカ微粉体が、シランカップリング剤及びシリコーンオイル又はシリコーンワニスで処理されている請求項6に記載のトナー。

【請求項9】 疎水性シリカ微粉体が、水蒸気存在中でシランカップリング剤によって処理された後、25℃における粘度が10乃至2,000センチストークスのシリコーンオイル又はシリコーンワニスを50乃至200℃の温度に加熱した状態で噴霧処理することにより疎水化処理されたものである請求項8に記載のトナー。

【請求項10】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至9.9 $\mu\text{m}$ である請求項1～9のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項11】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ である請求項1～9のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項12】 疎水性シリカ微粉体が、トナー粒子1

00質量部に対して0.6～3.0質量部外添されている請求項1～11のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項13】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、0.1 $\mu\text{m}$ 以下である請求項1～12のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項14】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、5乃至50nmである請求項1～12のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項15】 疎水性シリカ微粉体の窒素ガス吸着法によるBET比表面積が10乃至550 $\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1～14のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項16】 更に、疎水性シリカ微粉体以外の第2の無機微粉体がトナー粒子に外添されている請求項1～15のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項17】 第2の無機微粉体の一次粒子の個数平均径が0.12乃至3.0 $\mu\text{m}$ である請求項16に記載のトナー。

【請求項18】 第2の無機微粉体が複合酸化物である請求項16に記載のトナー。

【請求項19】 第2の無機微粉体が、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体、又は、チタン酸ケイ素微粉体である請求項16に記載のトナー。

【請求項20】 トナー粒子が、負帯電性トナー粒子である請求項1～19のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項21】 トナー粒子が、鉄粉に対して-2.0乃至-50 $\mu\text{C}/\text{g}$ の負摩擦帯電性を有する請求項20に記載のトナー。

【請求項22】 疎水性シリカ微粉体が、負帯電性疎水性シリカ微粉体である請求項1～21のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項23】 負帯電性疎水性シリカ微粉体が、鉄粉に対して-50乃至-300 $\mu\text{C}/\text{g}$ の負摩擦帯電性を有する請求項22に記載のトナー。

【請求項24】 静電荷像担持体に静電荷像を形成する工程；トナー像を形成するため該静電荷像をトナーを有する現像手段によって現像する工程；静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材へ転写する工程；該転写材上のトナー像を定着手段によって定着する工程；を含む画像形成方法において、上記トナーが、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーであって、上記疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積％及び水40体積％からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液にメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とする画像形成方法。

(i) メタノール含有率60乃至72体積％における上

測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ、(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である。

【請求項25】 更に、メタノール含有率75体積%における測定用サンプル液の透過率が90%以上である請求項24に記載の画像形成方法。

【請求項26】 更に、メタノール含有率76体積%における測定用サンプル液の透過率が85%以上である請求項24に記載の画像形成方法。

【請求項27】 疎水性シリカ微粉体のカーボン含有量が、4.5乃至12.0質量%である請求項24～26のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項28】 疎水性シリカ微粉体が、有機ケイ素化合物で処理されている請求項24～27のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項29】 疎水性シリカ微粉体が、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理されている請求項24～27のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項30】 疎水性シリカ微粉体が、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理された後、200℃以上で加熱処理されている請求項29に記載の画像形成方法。

【請求項31】 疎水性シリカ微粉体が、シランカップリング剤及びシリコンオイル又はシリコンワニスで処理されている請求項29に記載の画像形成方法。

【請求項32】 疎水性シリカ微粉体が、水蒸気存在の中でシランカップリング剤によって処理された後、25℃における粘度が10乃至2,000センチストークスのシリコンオイル又はシリコンワニスを50乃至200℃の温度に加熱した状態で噴霧処理することにより疎水化処理されたものである請求項31に記載の画像形成方法。

【請求項33】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至9.9 $\mu\text{m}$ である請求項24～32のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項34】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ である請求項24～32のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項35】 疎水性シリカ微粉体が、トナー粒子100質量部に対して0.6～3.0質量部外添されている請求項24～34のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項36】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、0.1 $\mu\text{m}$ 以下である請求項24～35のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項37】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、5乃至50nmである請求項24～35のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項38】 疎水性シリカ微粉体の窒素ガス吸着法によるBET比表面積が10乃至550 $\text{m}^2/\text{g}$ である

請求項24～37のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項39】 更に、疎水性シリカ微粉体以外の第2の無機微粉体がトナー粒子に外添されている請求項24～38のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項40】 第2の無機微粉体の一次粒子の個数平均径が0.12乃至3.0 $\mu\text{m}$ である請求項39に記載の画像形成方法。

【請求項41】 第2の無機微粉体が複合酸化物である請求項39に記載の画像形成方法。

【請求項42】 第2の無機微粉体が、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体、又は、チタン酸ケイ素微粉体である請求項39に記載の画像形成方法。

【請求項43】 トナー粒子が、負帯電性トナー粒子である請求項24～42のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項44】 トナー粒子が、鉄粉に対して-2.0乃至-50 $\mu\text{C}/\text{g}$ の負摩擦帯電性を有する請求項43に記載の画像形成方法。

【請求項45】 疎水性シリカ微粉体が、負帯電性疎水性シリカ微粉体である請求項24～44のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項46】 負帯電性疎水性シリカ微粉体が、鉄粉に対して-50乃至-300 $\mu\text{C}/\text{g}$ の負摩擦帯電性を有する請求項45に記載の画像形成方法。

【請求項47】 静電荷像担持体が感光ドラムであり、静電潜像形成工程において、該感光ドラムに接触帯電手段を接触させて該静電荷像担持体を一次帯電し、一次帯電された静電荷像担持体に露光により静電荷像を形成する請求項24～46のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項48】 接触帯電手段が、帯電ローラーを有する請求項47に記載の画像形成方法。

【請求項49】 転写工程後の静電荷像担持体の表面にクリーニング手段を当接させて、該静電荷像担持体の表面をクリーニングする請求項24～48のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項50】 クリーニング手段が、ブレードクリーニングを有する請求項49に記載の画像形成方法。

【請求項51】 画像形成装置本体に着脱可能に構成され、且つ、少なくとも、静電荷像を担持するための静電荷像担持体と、該静電荷像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段とを一体的に有する装置ユニットであって、上記トナーは、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有し、該疎水性シリカ微粉体は、疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に、疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液に、メタノ

ールを1.3 ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780 nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とする装置ユニット。

(i)メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ、(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である。

【請求項52】 更に、メタノール含有率75体積%における測定用サンプル液の透過率が90%以上である請求項51に記載の装置ユニット。

【請求項53】 更に、メタノール含有率76体積%における測定用サンプル液の透過率が85%以上である請求項51に記載の装置ユニット。

【請求項54】 疎水性シリカ微粉体のカーボン含有量が、4.5乃至12.0質量%である請求項51～53のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項55】 疎水性シリカ微粉体が、有機ケイ素化合物で処理されている請求項51～54のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項56】 疎水性シリカ微粉体が、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理されている請求項51～54のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項57】 疎水性シリカ微粉体が、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理された後、200℃以上で加熱処理されている請求項56に記載の装置ユニット。

【請求項58】 疎水性シリカ微粉体が、シランカップリング剤及びシリコンオイル又はシリコンワニスで処理されている請求項56に記載の装置ユニット。

【請求項59】 疎水性シリカ微粉体が、水蒸気の中でシランカップリング剤によって処理された後、25℃における粘度が10乃至2,000センチストークスのシリコンオイル又はシリコンワニスを50乃至200℃の温度に加熱した状態で噴霧処理することにより疎水化処理されたものである請求項58に記載の装置ユニット。

【請求項60】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至9.9 μmである請求項51～59のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項61】 トナーの重量平均粒径が、3.5乃至6.5 μmである請求項51～59のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項62】 疎水性シリカ微粉体が、トナー粒子100質量部に対して0.6～3.0質量部外添されている請求項51～61のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項63】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、0.1 μm以下である請求項51～62の

いずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項64】 疎水性シリカ微粉体の一次粒子の個数平均粒径が、5乃至50 nmである請求項51～62のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項65】 疎水性シリカ微粉体の窒素ガス吸着法によるBET比表面積が10乃至550 m<sup>2</sup>/gである請求項51～64のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項66】 更に、疎水性シリカ微粉体以外の第2の無機微粉体がトナー粒子に外添されている請求項51～65のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項67】 第2の無機微粉体の一次粒子の個数平均粒径が0.12乃至3.0 μmである請求項66に記載の装置ユニット。

【請求項68】 第2の無機微粉体が複合酸化物である請求項66に記載の装置ユニット。

【請求項69】 第2の無機微粉体が、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体、又は、チタン酸ケイ素微粉体である請求項66に記載の装置ユニット。

【請求項70】 トナー粒子が、負帯電性トナー粒子である請求項51～69のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項71】 トナー粒子が、鉄粉に対して-2.0乃至-50 μC/gの負摩擦帯電性を有する請求項70に記載の装置ユニット。

【請求項72】 疎水性シリカ微粉体が、負帯電性疎水性シリカ微粉体である請求項51～71のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項73】 負帯電性疎水性シリカ微粉体が、鉄粉に対して-50乃至-300 μC/gの負摩擦帯電性を有する請求項72に記載の装置ユニット。

【請求項74】 静電荷像担持体が感光ドラムであり、装置ユニットは、該感光ドラム表面に接触して該静電荷像担持体を一次帯電するための接触帯電手段を有している請求項51～73のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項75】 接触帯電手段が、帯電ローラーを有する請求項74に記載の装置ユニット。

【請求項76】 更に、静電荷像担持体の表面クリーニングをするためのクリーニング手段が、該静電荷像担持体の表面に当接して設けられている請求項51～75のいずれか1項に記載の装置ユニット。

【請求項77】 クリーニング手段が、ブレードクリーニングを有する請求項76に記載の装置ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法の如き静電荷像潜像を顕像化するためのトナー、該トナーを使用する画像形成方法及び該トナーを有する装置ユニット

に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、複写機及びレーザープリンターの如き電子写真技術を用いた画像形成方法においては、環境問題に対する配慮よりオゾンを発生するコロナ帯電器を使用せずに接触帯電部材で感光体を帯電させる方法が主流となっている。この様な状況下、特に高温・高温（多湿）環境下において、感光体表面に微細粒子が帯電部材で圧着されて、感光ドラム表面に付着する現象（以下、「ドラム融着」と呼ぶ）が顕在化してきている。そして、このような現象を引き起こす原因物質である微細粒子については、分析手段によって、トナーの流動性向上剤として使用されているシリカ微粉体があることが確認されている。

【0003】この様な問題は、特開昭63-139370号公報（対応USP4, 868, 084号）に記載されている、ヘキサメチルジシラゼン（HMDS）からなるカップリング剤で処理後、オイル処理をして得られる疎水性シリカ微粉体、或いは、特開平5-80584号公報に記載されている疎水性シリカ微粉体等を使用することによって、ある程度は改善されることがわかっている。しかし、近年の技術的傾向として、より高画質化の要請から、より一層のトナーの小粒径化が行なわれており、上記の現象は更に顕著になり、上記の処理が施された疎水性シリカ微粉体を用いることで全てを解決していくことは困難な状況となっている。

【0004】更に、トナーが高温・多湿の環境下で使用される場合には、プリント時に発生する紙粉、オゾン等によって形成される低電気抵抗物質により、感光体表面に形成される静電潜像が著しく損なわれるという現象

（以下、「画像流れ」と呼ぶ）が生じ易い。この画像流れを防止する手段として、特開昭60-32060号公報に2種類のBET比表面積を有する無機微粉体を含有させたトナーが開示されている。しかし、本発明者らが検討したところ、先に述べたドラム融着を防止する目的で、例えば、前述した特開昭63-139370号公報中に開示されているHMDS処理後、オイル処理をして得られる疎水性シリカ微粉体を上記トナーの外添剤の1種として使用した場合には、満足できる画像流れの防止効果は得られず、ドラム融着防止と画像流れの抑制の効果を同時に得ることはできなかった。

【0005】又、別の問題として、上述したような画像流れの防止効果の高いトナーは、通常の場合、ドラムを削り易いトナーであるといえ、このようなトナーを使用した場合には、ドラム寿命の低下の問題が生じてくる。更に、この場合には、ドラム表面が荒れることで、転写効率の低下が生じ、それが原因となってドラムのクリーニング不良、帯電ローラーの汚れの如き問題が生じてくるのが現状である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の問題点を解決したトナー、該トナーを用いた画像形成方法及び装置ユニットを提供することにある。本発明の目的は、全ての環境下において、ドラム融着を発生させることのないトナーを提供することにある。本発明の目的は、高温・高温環境においても、画像流れの発生を抑制できるトナーを提供することにある。本発明の目的は、転写効率の良好なトナーを提供することにある。本発明の目的は、ドラム削れを抑制し、ドラムの使用期間の長寿命化を達成できるトナーを提供することにある。本発明の目的は、該トナーを使用する優れた効果が得られる画像形成方法を提供することにある。本発明の目的は、該トナーを有する優れた効果が得られる装置ユニットを提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも含有するトナーにおいて、該疎水性シリカ微粉体は、疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に、疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液にメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とするトナーを提供する。

(i)メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ、(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である。

【0008】更に、本発明は、静電荷像担持体に静電荷像を形成する工程；トナー像を形成するため該静電荷像をトナーを有する現像手段によって現像する工程；静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介して、又は介さずに転写材へ転写する工程；該転写材上のトナー像を定着手段によって定着する工程；を含む画像形成方法において、上記トナーが、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーであって、上記疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液にメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とする画像形成方法を提供する。

(i)メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且

つ、(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である。

【0009】更に、本発明は、画像形成装置本体に着脱可能に構成され、且つ、少なくとも、静電荷像を担持するための静電荷像担持体と、該静電荷像をトナーで現像してトナー像を形成するための現像手段とを一体的に有する装置ユニットであって、上記トナーは、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有し、該疎水性シリカ微粉体は、疎水性シリカ微粉体が有する疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に、疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加した測定用サンプル液に、メタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定して作成するメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、下記(i)及び(ii)の疎水特性を有することを特徴とする装置ユニットを提供する。

(i)メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ、(ii)メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。先に述べたように、従来の技術手段においては、トナーを構成する場合に、ドラム融着を改善できる手段を採用すると画像流れは悪化し、逆に、画像流れを改善することが可能な手段採用するとドラム融着は悪化するという状況にあり、これらの問題を同時解決することが困難な状況にあった。これに対し、本発明者等は、上記問題を解決すべくトナーの構成材料の面から鋭意検討した結果、トナー粒子表面に外添させる疎水性シリカ微粉体として、従来にはない特定の疎水特性を有するものを使用することが、ドラム融着の問題と画像流れの問題とを同時に解決できる有効な手段となることを知見して本発明に至った。即ち、本発明では、疎水性シリカ微粉体の疎水特性の測定に、特定の条件下でのメタノール滴下透過率曲線を用い、該曲線が特定の要件を満足する状態にある疎水性シリカ微粉体をトナー粒子の外添剤として使用する。

【0011】従来より、疎水性シリカ微粉体の疎水特性に関しては、例えば、マグネットスタラーで、シリカを浸した含水メタノール溶液を攪拌し、ビュレットによってメタノールを加え、浮かんでいるシリカが全て沈降する時の滴下メタノールのmlを疎水化度として測定する方法が用いられている。しかし、本発明者らの検討によれば、この方法で測定された高い疎水化度のシリカを用いたとしても、本発明の所期の目的であるドラム融着の問題と画像流れの問題とを同時に解決することができなかった。

【0012】これに対し、本発明では、特定の濃度の含

水メタノール液中に、特定量の疎水性シリカ微粉体を加えて測定用サンプル溶液を調製し、これに、一定の滴下速度でメタノール溶液を添加していった場合における測定用サンプル溶液の透過率の変化を連続的に測定できるように構成された装置を用いることによって、本発明の所期の目的であるドラム融着の問題と画像流れの問題とを同時に解決し得るトナーの外添剤として有効な疎水性シリカ微粉体を特定する。本発明者らの検討によって、上記の方法で特定される疎水性シリカ微粉体は、次のような物性を有しており、このために、かかる疎水性シリカ微粉体を外添剤として用いたトナーが本発明の所期の目的を達成できる優れたものとなることがわかった。即ち、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体は、従来、トナーの外添剤として使用されていた疎水性シリカ微粉体には見られない高い疎水性を達成したシリカであり、更に、これに加えて、均一に疎水化処理がなされたシリカであり、このような特性の該疎水性シリカ微粉体を使用する結果、ドラム融着の問題と画像流れの問題を同時に解決できるトナーが得られることがわかった。以下、これらの事項について説明する。

【0013】先ず、本発明者らが検討した結果、確認することのできた本発明で使用する疎水性シリカ微粉体と、先に述べた従来知られている疎水性シリカ微粉体との差異について具体例をもって説明する。例えば、特開平5-80584号公報には、先に挙げた従来の方法によって測定された疎水化度80以上の疎水性シリカ微粉体が開示されている。かかる従来例に用いられている疎水性シリカ微粉体は、明細書中の説明に基づき、本発明で使用する疎水特性の測定方法で測定すると、メタノール含有率が60乃至68体積%の溶液に対しては、透過率は90%以上であろうと予想される。しかし、明細書の記載には、メタノール含有率が68体積%より高い場合の疎水特性については何も触れられていない。従って、メタノール含有率が68体積%より高い場合において、シリカの沈降が生じない高疎水性シリカは、特開平5-80584号公報においては開示されていないといえることができる。

【0014】更に、先に説明した特開昭63-139370号公報には、シランカップリング剤で処理した後、更に、シリコーンオイルで処理した疎水性シリカ微粉体が開示されている。これと同様の疎水性シリカ微粉体を、本発明で使用する疎水特性の測定方法で測定すると、メタノール含有率が74体積%における透過率が明らかに90%未満であった。更に、後述するが、本発明における比較例で紹介するように、その疎水化度は、本発明で使用するシリカと比較して明らかに低くなっており、ドラム融着の問題と画像流れの問題とを同時に解決するという本発明の目的達成することができないものであった。

【0015】即ち、上記した検討により、本発明におい



て使用する疎水性シリカ微粉体の疎水特性の測定方法によって得られるメタノール滴下透過率曲線が、従来の疎水性シリカ微粉体では満たすことができなかったメタノール含有率が60乃至72体積%における透過率が95%以上、且つ、メタノール含有率が74体積%における透過率が90%以上となる疎水性シリカ微粉体をトナーの外添剤として用いた場合には、ドラム融着、画像流れ、転写効率がいずれも良好になり、ドラム削れ量も減少することがわかった。更に、本発明の課題をより確実に解決するためには、より好ましくは、メタノール含有率が75体積%における透過率が90%以上、更に好ましくは、76体積%における透過率が85%以上の疎水性シリカ微粉体をトナーの外添剤として使用すればよいことがわかった。

【0016】更に、別の観点から、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体が、高疎水性であり、且つ、疎水化処理が均一に行なわれたものであることについて説明する。つまり、上記のような方法によって得られるメタノール滴下透過率曲線の測定においては、測定溶液のメタノール含有率が高くなれば、濡れ易い粒子が多ければ多い程、シリカ粒子は含水メタノール溶液中に分散し易くなるので、透過率の減少割合が高くなると考えられる。従来の疎水性シリカ微粉体では、メタノール含有率が、60～74体積%において少なくとも90%以上の高い透過率を有しておらず、疎水化度の高いといわれるシリカであっても、メタノール含有率74体積%において透過率で約80%程度の値であった。つまり、ある程度の疎水化性を有するシリカでも、その疎水化処理が粒子に対して不均一に行なわれている場合は、選択的に一部の粒子群の濡れが開始してしまい、透過率が低下してしまう。この様なシリカ微粉体をトナーの外添剤として用いた場合には、特に画像流れの悪化が見られ、この点において本発明の課題を解決することが困難となる。

【0017】本発明で使用する疎水性シリカ微粉体は、以上述べた様に、従来用いられていたシリカにはみられない高疎水性及び均一疎水性を有している。シリカ微粉体の一般的な使用方法としては、トナー粒子表面に外添し付着させて使用されるが、この場合には、使用中にトナー表面に付着していたシリカ微粒子が表面から脱落し、遊離することが生じる。この際、従来使用されてきたシリカ微粉体においては、この遊離したシリカ微粒子が感光体表面に傷をつけ易く、その傷が原因となってドラム融着が発生すると考えられている。これに対し、本発明で使用するシリカ微粉体では、先に述べたように、疎水性が高いばかりでなく、粒子表面の疎水処理が均一になされているため、シリカ自体の表面への露出が抑制されるのでシリカ微粒子表面の平滑化が達成され、ドラム表面へ傷を付け難くなってドラム融着を抑制できたものと考えている。

【0018】本発明で使用するシリカ微粉体が、画像流

れに対して何故効果を有するのかについては未だ明確になっていない。本発明のトナーを使用した場合に転写効率が向上するのも、本発明のトナーの場合には、表面が均一に疎水化処理されたシリカ微粉体が外添されているため、ドラムとの離型性が従来のものに比べて格段に向上しているためと考えられる。この結果、クリーニングされるべきトナー量も減少することになる。更に、ドラムは従来通りにトナー等の接触により削られるが、ドラムとの離型性に優れるため、効果的に削られて必要以上に削られることがないので、ドラムの削れ量が減少するという効果が得られるようになったものと考えられる。

【0019】先に述べたように、本発明のトナーにおいては、上記した優れた効果が得られるシリカ微粉体を特定すべく、その疎水特性をメタノール滴下透過率曲線を用いて選択する。具体的には、その測定装置として、

(株)レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pを用いて、下記の条件下で測定したメタノール滴下透過率曲線を利用した。まず、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器中に、検体である疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加して測定用サンプル液を調製する。次に、この測定用サンプル液中に、メタノールを1.3ml/min.の滴下速度で連続的に添加しながら波長780nmの光で透過率を測定して、図1に示したようなメタノール滴下透過率曲線を作製した。

【0020】上記のような方法によって特定された本発明で用いる特有の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体について説明する。まず、疎水化処理する前の原体としては、下記に挙げるようなケイ酸微粉体が良好に使用される(以下、これを、原体シリカと呼ぶ)。

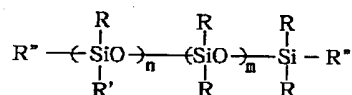
【0021】原体シリカとして使用するケイ酸微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式法又はヒュームドシリカと称される、所謂乾式シリカ、及び水ガラス等から製造される所謂湿式シリカの両方が使用可能である。特に、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^-$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0022】本発明のトナーにおいては、その外添剤として、上記に挙げたようなケイ酸微粉体を原体として、その表面が均一に且つ高度に疎水化処理された疎水性シリカ微粉体を用いるが、以下、この際に用いる疎水化処理剤について説明する。上記に挙げた原体シリカを疎水化処理するための疎水化処理剤としては、有機ケイ素化合物が好ましく用いられる。この際に使用する有機ケイ素化合物としては、例えば、シリコンオイル及び／又

はシランカップリング剤が好適に使用できる。

【0023】シランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラメン、ジメチル

一般式 (I)



(但し、R：炭素数1～3のアルキル基、

R'：アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニルの如きシリコンオイル変性基、

R''：炭素数1～3のアルキル、又は、アルコキシ基、

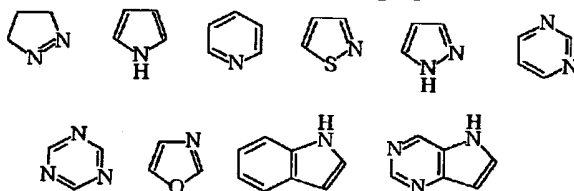
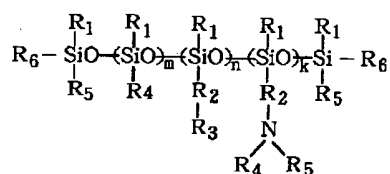
m及びn：m $\geq$ 0、n $\geq$ 0、m+n>0を示すものとする。)

【0025】上記一般式 (I) の具体例としては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが挙げられる。

【0026】本発明において、シリコンオイルとしては、下記一般式 (II) で表される構造をもつ変性シリコンオイルも使用できる。

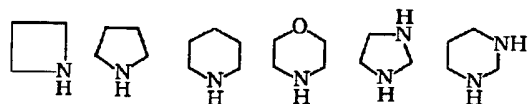
【化2】

一般式 (II)



【0029】窒素有する飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

【化4】



ジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2～12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々1個あたりのケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0024】本発明においては、原体シリカの疎水化処理剤として、シリコンオイル又はシリコンワニスも好適に使用できる。シリコンオイルとしては、下記一般式 (I) で表されるものが好ましい。

【化1】

【0027】上記一般式 (II) 中、R<sub>1</sub>、R<sub>5</sub>は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表わし、R<sub>2</sub>は、アルキレン基又はフェニレン基を表わし、R<sub>3</sub>は、含窒素複素環をその構造に有する化合物を表わし、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、水素原子、アルキル基、アリール基を表わし、R<sub>2</sub>はなくてもよい。但し、上記のアルキル基、アリール基アルキレン基、フェニレン基は、アミンを有してもよいし、又、帯電性を損ねない範囲でハロゲンを置換基として有してもよい。mは1以上の数であり、n、kは0を含む正の数である。但し、n+kは1以上の正の数である。

【0028】上記構造中最も好ましい構造は窒素原子を含む側鎖中の窒素原子の数が1か2であるものである。窒素有する不飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

【化3】

但し、本発明は何ら上記化合物例に拘束されるものではないが、好ましくは5員環又は6員環の複素環を持つものが好ましい。

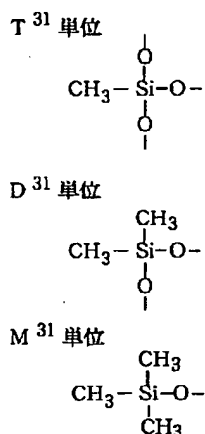
【0030】誘導体としては、上記化合物群に、炭化水素基、ハロゲン基、アミノ基、ビニル基、メルカプト基、メタクリル基、グリシドキシ基、又はウレイド基を導入した誘導体が例示される。これらは1種、又は、2

種以上用いてもよい。

【0031】本発明に用いられるシリコンワニスとしては、例えば、メチルシリコンワニス、及び、フェニルメチルシリコンワニスを挙げることができ、特に、本発明においては、メチルシリコンワニスを用いることが好ましい。メチルシリコンワニスは、下記構造で示される $T^{31}$ 単位、 $D^{31}$ 単位、 $M^{31}$ 単位よりなるポリマーであり、且つ $T^{31}$ 単位を多量に含む三次元ポリマーである。

【0032】

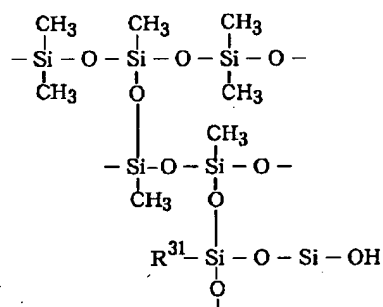
【化5】



【0033】メチルシリコンワニス、又は、フェニルメチルシリコンワニスは、具体的には、下記構造式(A)で示されるような化学構造を有する物質である。

【化6】

構造式(A)



( $R^{31}$ は、メチル基又は、フェニル基を示す)

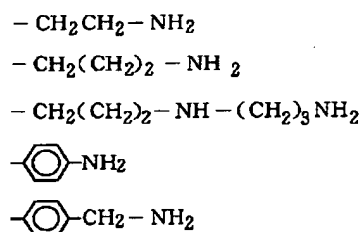
【0034】上記シリコンワニスにおいて、特に $T^{31}$ 単位は、良好な熱硬化性を付与し、三次元網状構造とするために有効な単位である。シリコンワニス中に、上記 $T^{31}$ 単位が、10～90モル%、特に30～80モル%の範囲で含まれるものを使用することが好ましい。

【0035】このようなシリコンワニスは、分子鎖の末端若しくは側鎖に水酸基を有しており、この水酸基の脱水縮合反応によって硬化することとなる。この硬化反応を促進させるために用いることができる硬化促進剤と

しては、例えば、亜鉛、鉛、コバルト、スズの如き脂肪酸塩；トリエタノールアミン、ブチルアミンの如きアミン類を挙げることができる。このうち特にアミン類を好ましく用いることができる。

【0036】上記の如きシリコンワニスをアミノ変性シリコンワニスとするためには、前記、 $T^{31}$ 単位、 $D^{31}$ 単位、 $M^{31}$ 単位中に存在する一部のメチル基或いはフェニル基を、アミノ基を有する基に置換すればよい。アミノ基を有する基としては、例えば、下記構造式で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【化7】



【0037】これらのシリコンオイル又はシリコンワニスによる原体シリカの疎水化処理方法としては、例えば、シリカ微粉体とシリコンオイル又はシリコンワニスとを混合機を用いて混合する方法；及び、シリカ微粉体中にシリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧器を用い噴霧する方法が挙げられる。

【0038】上記シリコンオイル又はシリコンワニスとしては、25℃における粘度が10～2,000センチストークスのものが、更には、30～1,500センチストークスのものが好ましい。即ち、その粘度が10センチストークス未満のものを使用した場合には、粘度が低過ぎることから、融着のレベルが低下し、又、シリカ微粒子からオイルが脱離し易くなり、トナー粒子に付着してトナーの流動性を低下させてしまい、カブリの如き画像欠陥を生じ易くなる。一方、2,000センチストークスを超える場合には、粘度が高過ぎることから、シリカ微粒子の表面を均一に処理することが困難であり、融着のレベルが低下する。

【0039】シリコンオイル又はシリコンワニスの粘度測定は、ビスコテスターVT500（ハーケ社製）を用いて行った。いくつかあるVT500用粘度センサーの一つを選び（任意）、そのセンサー用の測定セルに測定試料を入れて測定する。装置上に表示された粘度(Pa・s)は、cSt（センチストークス）に換算した。

【0040】本発明で使用する上述した本発明の特有の高疎水性を有する疎水性シリカ微粉体を製造するための処理形態としては、シランカップリング剤と、シリコンオイル又はシリコンワニスとの両者を組合わせて処理することが好ましい。その中での好ましい処理形態としては、先ず、シランカップリング処理剤で処理した

後、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理することが挙げられる。中でも特に、ヘキサメチルジシラザンで処理した後、シリコンオイルで処理する形態が好ましい。

【0041】シランカップリング剤による処理方法としては、シランカップリング剤を水蒸気の下、グラウド状にしたシリカ微粉体と接触させて反応させる乾式法によるものを用いることが好ましい。このシランカップリング剤による処理では、シランカップリング剤を水蒸気の下で処理するため、水蒸気が触媒として作用し、シランカップリング剤の反応を高めることができ、均一で且つ高度の疎水化処理が可能となる。これに対し、シランカップリング剤の処理時に水蒸気を存在させない場合には、シランカップリング剤の反応性が低下してしまい、その結果、上述した本発明の特有の高疎水特性を満たすものを得ることが難しくなる。

【0042】シリコンオイル及び／又はシリコンワニスによる原体シリカ表面の疎水化処理方法としては、例えば、シリカ微粉体と溶剤で希釈していないシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合させる方法；及び、原体シリカへ溶剤で希釈していないシリコンオイルを噴霧する方法が挙げられる。この場合、シリコンオイル及び／又はシリコンワニスは、50～200℃の温度に加温して粘度を下げ用いれば、より均一な処理が達成できるので、より好ましい。上記の通り、本発明においては、シリコンオイル及び／又はシリコンワニスは、溶剤に希釈しない状態で疎水化処理に用いられることから、先に説明したように、25℃における粘度が10～2,000センチストークスのものを用いることが好ましい。

【0043】従来、一般的に行われてくるような、有機溶剤にシリコンオイルを溶解或いは分散せしめた後、ベースとなるシリカ微粉体と混合し、その後、溶剤を除去して処理する方法の場合には、溶剤が残留することになり、シリカ微粉体から溶剤を除去する必要がある。この場合、シリカ微粒子の凝集体の発生、又は、溶剤を除去する際に処理状態に変動が生じ、処理の均一性が低下するという弊害が生じ易い。このため、シリコンオイル及び／又はシリコンワニスによる疎水化処理時にシリコンオイル又はシリコンワニスを溶剤で希釈したもので、上述した本発明の特有の高疎水特性を満たすことが困難である。

【0044】従って、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体を得るためには、シリカ微粉体をシランカップリング処理剤で処理後、シリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧し、その後、200℃以上の温度で加熱処理してする作製方法が好適に用いられる。この疎水性シリカ微粉体の処理時にシランカップリング剤で処理後、シリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧した後、200℃以上の高い温度で加熱する方法によれば、シリコ

ンオイル又はシリコンワニスがシリカ微粒子表面に均一に且つ強固に付着することで、シリカ微粒子の高流動性を保持することが可能となる。

【0045】本発明において、シランカップリング剤は、原体シリカ100質量部に対して、5乃至60質量部、更に好ましくは、10乃至50質量部の範囲で添加して処理するとよい。5質量部より少ない場合には、ドラム融着が発生し易くなり、60質量部よりも多い場合には、製造上困難になる場合がある。

【0046】シリコンオイル又はシリコンワニスは、原体シリカ又は処理シリカ100質量部に対して5乃至40質量部、より好ましくは、7乃至35質量部の範囲で使用する。5質量部より少ない場合は、ドラム融着が発生し易くなり、40質量部よりも多い場合には、画像流れの如き弊害が生じ易くなる。

【0047】本発明で使用する疎水性シリカ微粉体は、その最終的なカーボン含有量が3.0乃至13.0質量%の範囲にあるもの、より好ましくは、4.5乃至12.0質量%の範囲にあるものを使用するとよい。尚、本発明においては、かかるカーボンの含有量の分析には、微量炭素分析装置（堀場社製 EMI A-100型）を用いて行った。

【0048】本発明で使用する疎水性シリカ微粉体の粒径としては、個数平均粒子径（長さ平均）が0.1μm以下、更には、5乃至50nmであることが好ましい。本発明で使用する高疎水性シリカ微粉体としては、その比表面積が、窒素吸着法で測定した場合に、10乃至550m<sup>2</sup>/g、更には50乃至500m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。疎水性シリカ微粉体の個数平均粒子径が0.1μmを超える場合、又は比表面積が10m<sup>2</sup>/g未満の場合には、十分な流動性及び帯電性を確保することが困難となり、画像濃度薄、及びカブリの如き問題が生じ易くなる。

【0049】更に、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体は、その帯電量が、鉄粉に対して-30乃至-400μC/gの負摩擦帯電性を有するものを使用することが好ましく、更には、鉄粉に対して-50乃至-300μC/gのものを使用することが好ましい。

【0050】本発明で用いる上記した高疎水性シリカ微粉体は、トナー粒子100質量部に対して、0.6～3.0質量部の割合で添加されて使用されることが好ましい。即ち、添加量が0.6質量部より少ない場合は、十分な画像濃度を得ることが困難であり、3.0質量部より少ない場合には、ドラム融着の如き弊害が生じるので好ましくない。

【0051】本発明のトナーにおいては、その所期の目的をより充分に解決するために、上記に説明した疎水性シリカ微粉体の他に、更に、第2の無機微粉体を添加することが望ましい。第2の無機微粉体としては、例え

ば、酸化鉄、酸化クロム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化カルシウムが挙げられる。本発明においては、これらの中でも特に、複合酸化物を用いることが好ましく、例えば、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体、或いはチタン酸ケイ素微粉体を用いることが好ましい。

【0052】これらの第2の無機微粉体としては、その一次粒子の個数平均粒径が、 $0.12 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。一次粒子の個数平均粒径が $0.12 \mu\text{m}$ より小さい場合は、画像流れ防止効果に対して好ましくない影響があり、 $3.0 \mu\text{m}$ よりも大きい場合は、ドラム表面へ傷をつけ易くなるので好ましくない。

【0053】本発明のトナーへの第2の無機微粉体の添加量としては、本発明の課題をより良好に解決するために、トナー粒子100質量部に対して、0.3乃至5.0質量部程度を添加することが好ましい。即ち、0.3質量部より少ない場合は、画像流れが発生し易くなり好ましくなく、5.0質量部より多い場合は、ドラム融着が発生し易くなるので好ましくない。

【0054】上記の本発明で使用する疎水性シリカ微粉体や、必要に応じて添加させる上記した第2の無機微粒子の個数平均粒径とは、以下の方法で測定した値である。電子顕微鏡S-800（日立製作所社製）を用いて、先ず、本発明のトナーを構成する疎水性シリカ微粉体については10,000～20,000倍、第2の無機微粒子については1,000～20,000倍の倍率で写真撮影を行う。次に、撮影された微粒子から、疎水性シリカ微粉体については $0.001 \mu\text{m}$ 以上の粒子を、第2の無機微粒子については $0.005 \mu\text{m}$ 以上の粒子を、夫々ランダムに100乃至200個を抽出し、ノギスの如き測定機器を用いて夫々の直径を測定し、平均化したものを各無機微粒子の個数平均粒径とする。

【0055】本発明で使用するシリカ微粉体及び後述する磁性体のBET比表面積は、湯浅アイオニクス（株）製、全自動ガス吸着量測定装置：オートソープ1を使用し、吸着ガスに窒素を用い、BET多点法により求める。尚、サンプルの前処理としては、 $50^\circ\text{C}$ で10時間の脱気を行う。

【0056】更に、本発明の課題をより良好に解決するためには、本発明のトナーの重量平均粒径が、 $3.5 \mu\text{m}$ 乃至 $9.9 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、トナーの重量平均粒径が $3.5 \mu\text{m}$ 乃至 $6.5 \mu\text{m}$ である場合である。即ち、トナーの重量平均粒径が $3.5 \mu\text{m}$ よりも小さい場合は、ドラム融着が発生し易くなるので好ましくなく、 $9.9 \mu\text{m}$ よりも大きい場合は、画像流れが発生し易くなり好ましくない。

【0057】上記におけるトナー及びトナー粒子の重量平均粒径は、通常用いられるコールターカウンターTAA-II（コールター社製）を用いて行うが、コールターマルチサイダー（コールター社製）を用いることも可能である。電解質溶液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解質水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 5 \text{ml}$ 加え、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解質溶液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2.00 \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから、本発明に係る体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径（D4）、体積平均粒径（Dv）（それぞれ各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）、個数分布から求めた個数基準の $2.00 \sim 3.17 \mu\text{m}$ の割合を求めた。

【0058】チャンネルとしては、 $2.00 \mu\text{m}$ 以上 $2.52 \mu\text{m}$ 未満； $2.52 \mu\text{m}$ 以上 $3.17 \mu\text{m}$ 未満； $3.17 \mu\text{m}$ 以上 $4.00 \mu\text{m}$ 未満； $4.00 \mu\text{m}$ 以上 $5.04 \mu\text{m}$ 未満； $5.04 \mu\text{m}$ 以上 $6.35 \mu\text{m}$ 未満； $6.35 \mu\text{m}$ 以上 $8.00 \mu\text{m}$ 未満； $8.00 \mu\text{m}$ 以上 $10.08 \mu\text{m}$ 未満； $10.08 \mu\text{m}$ 以上 $12.70 \mu\text{m}$ 未満； $12.70 \mu\text{m}$ 以上 $16.00 \mu\text{m}$ 未満； $16.00 \mu\text{m}$ 以上 $20.20 \mu\text{m}$ 未満； $20.20 \mu\text{m}$ 以上 $25.40 \mu\text{m}$ 未満； $25.40 \mu\text{m}$ 以上 $32.00 \mu\text{m}$ 未満； $32.00 \mu\text{m}$ 以上 $40.30 \mu\text{m}$ 未満の、13チャンネルを用いる。更に、本発明のトナーを構成するトナー粒子は、負帯電性粒子であることが好ましく、更に、鉄粉に対して、 $-2.0$ 乃至 $-50 \text{mC/g}$ の負帯電性を有するものであることが好ましい。

【0059】本発明において、疎水性シリカ微粉体、トナー粒子及びトナーの鉄粉に対する帯電量の測定は、以下の方法によって行う。 $23.5^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$ の環境下に1晩放置された測定サンプル（疎水性シリカ微粉体の場合は $0.2 \text{g}$ 、トナー粒子及びトナーの場合は $1 \text{g}$ ）と、 $200 \sim 300$ メッシュに主体粒度を持つキャリア鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300）を用い、疎水性シリカ微粉体の測定の場合は $9.8 \text{g}$ 、トナー粒子及びトナーの測定の場合は $9 \text{g}$ 使用）とを前記環境下で精秤し、およそ $50 \text{ml}$ の容器を持つポリエチレン製のふた付広口びん中で、測定サンプルとキャリア鉄粉とを充分に（手に持って上下におよそ125回、約50秒間振とうする）混合する。

【0060】次に、図4に示すように底に $400$ メッシュのスクリーン33のある金属製の測定容器32に混合物約 $2.0 \text{g}$ を入れ、金属製のフタ34をする。このと

き、の測定容器32全体の重量を秤り $W1$  (g)とする。次に、吸引器31 (測定容器32と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口37から吸引し、風量調節弁36を調整して真空計35の圧力を250 mm Aqとする。この状態で充分吸引を5分間行いサンプルを吸引除去する。このときの電位計39の電位を $V$  (ボルト)とする。ここで38はコンデンサーであり、容量を $C$  ( $\mu F$ )とし、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W2$  (g)とする。この測定サンプルの帯電量 ( $\mu C/g$ ) は下記式の如く計算される。

トリボ電荷量 =  $Cb \times V / (W1 - W2)$

【0061】本発明のトナーは、先に説明した特有の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体と、トナー粒子とから構成されるが、本発明において用いるトナー粒子としては、一般に用いられている構成のトナー粒子が用いられる。トナー粒子は、通常、結着樹脂及び着色剤を少なくとも有する着色樹脂組成物である。以下、これについて説明する。

【0062】先ず、トナー粒子に用いられる結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン；ポリ- $p$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン- $p$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0063】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如き二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカル

ボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類の如きビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。

【0064】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0065】圧力定着用に供されるトナーの結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。これらは単独又は混合して用いることが好ましい。

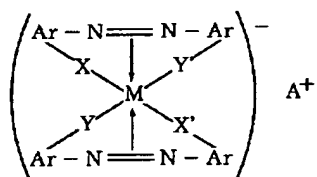
【0066】定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー粒子中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等で、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。

【0067】その他の添加剤として、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクトムも利用できる。

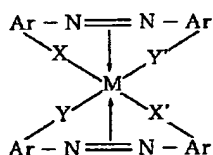
【0068】本発明に使用されるトナーには、荷電制御剤として有機金属化合物を用いることが好ましい。有機金属化合物のうちでも、特に気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。

【0069】このような金属錯体としては次に示した一般式で表わされるアゾ系金属錯体がある。

【化8】



或いは、



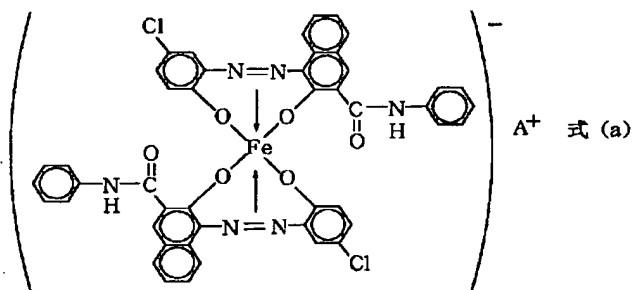
【0070】上記式中、式中Mは配位中心金属を表し、配位数6の金属、例えば、Cr、Co、Ni、Mn、F

e、Al、Ti、Sc、Vが挙げられる。Arは、フェニル基、ナフチル基の如きアリール基であり、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び、炭素数1～18のアルキル基やアルコキシル基がある。

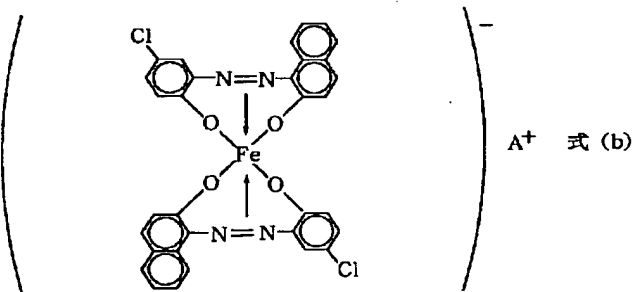
X、X'、Y、Y'は、-O-、-CO-、-NH-、-NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）である。A<sup>+</sup>は、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は、脂肪族アンモニウムイオン、或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。）

【0071】下記に、本発明に良好に利用できる上記一般式で表わされるアゾ系金属錯体の具体例（a）～（c）を示す。

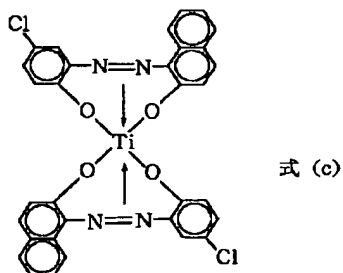
【化9】



(A<sup>+</sup>: H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、脂肪族アンモニウムイオン、或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。)



(A<sup>+</sup>: H<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、脂肪族アンモニウムイオン、或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。)



【0072】本発明のトナーは、着色剤として磁性体を有する磁性トナーとすることもできる。この場合に好適に用いられる磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、ケイ素の如き元素を含む磁性金属酸化物が挙げられる。中で

も、四三酸化鉄、γ-酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものが好ましい。

【0073】この場合には、更に、トナーの流動性向上及び帯電性コントロールの観点から、ケイ素原子を含有するものであることが好ましい。特に、磁性トナー粒子

が小径になると、トナー粒子母体の流動性が低下するため、前述した本発明で使用する疎水性シリカ微粉体を添加するだけでは十分な流動性が得られず、良好な帯電性を得られなくなり、本発明の目的を達成することが困難な場合が生ずる。ケイ素原子の含有量は磁性体に対して0.2乃至2.0質量%含有されていることが好ましく、0.2質量%より少ない場合は十分な流動性が得られず、文字シャープ性の悪化、ベタ黒濃度薄の如き弊害が生ずる。2.0質量%より多く含有させると、特に高温高湿環境において画像濃度低下を生じ易くなる。ケイ素原子の含有量は、より好ましくは0.3乃至1.7質量%の場合である。特に、磁性体の表面にケイ素原子が0.05乃至0.5質量%存在する場合がより好ましい。

【0074】ケイ素原子は水溶性ケイ素化合物の形で磁性体生成時に添加してもよく、磁性体の生成、ろ過、乾燥後、ケイ酸化合物の形で添加し、ミックスマラーの如き混合機で表面に固着させてもよい。これら磁性体の粒子としては、窒素吸着法によるBET比表面積が、好ましくは、2乃至30 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に3乃至28 $\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用することが好ましい。更に、モース硬度が5乃至7の磁性粒子を用いることが好ましい。

【0075】使用する磁性粒子の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状等があるが、8面体、6面体、球形、不定型の如き異方性の少ないものが好ましい。特に、磁性粒子の球形度 $\Psi$ が0.8以上であることが、画像濃度を高める上で好ましい。磁性粒子の個数平均粒径としては、0.05乃至1.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、0更に好ましくは、0.1乃至0.6 $\mu\text{m}$ 、特に、0.1乃至0.4 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0076】本発明のトナーにおけるこれらの磁性体の含有量は、結着樹脂100質量部に対し、30乃至200質量部、好ましくは60乃至200質量部、更には、70乃至150質量部がよい。30質量部未満では搬送性の点で劣り、現像剤担持体上のトナー層にムラが生じて画像ムラとなる傾向があり、更に、磁性トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度低下が生じ易い傾向がある。一方、磁性体の含有量が200質量部を超えると、定着性が低下する可能性がある。本発明において、磁性体の個数の測定は以下の方法によって行う。透過型電子顕微鏡で磁性粉微粉体を構成する磁性微粒子の写真を撮影し、4万倍に拡大したものに付き、任意に250個測定後、投影径の中のMartin径（定方向に投影面積を2等分する線分の長さ）を測定し、測定値に基づいて個数平均粒径を算出する。

【0077】本発明のトナーを作製するには、公知の方法が用いられる。例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩乃至は金属錯体、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合器により充分混

合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって、本発明で使用するトナー粒子を得ることが出来る。上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いて所望の粒度分布を有するトナー粒子を得ることが好ましい。

【0078】本発明のトナーでは、上記分級工程で得られたトナー粒子100質量部に対して、先に説明した特有の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体を含む外添剤を、約1〜10質量部の範囲で添加し、混合させる。かかる外添混合工程に使用される装置として好ましいものに、FM-500、-300、-75、-10等の名称を有する三井三池化工機製のヘンシェルミキサーを挙げることができる。

【0079】次に、図2に、上記で説明したような構成を有する本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例の概略を示したが、それに基づき本発明の画像形成方法について説明する。図中の1は回転ドラム状の静電潜像担持体であり、その周囲には一次帯電装置である帯電ローラー（帯電部材）2、露光光学系3、トナー担持体5を有する現像装置4、転写装置9、クリーニング装置11が配置されている。

【0080】この画像形成装置においては、まず、一次帯電装置としての帯電ローラー2により、感光体である静電潜像担持体1の表面が一様に帯電し、露光光学系3により像露光して、静電潜像担持体1の表面に静電潜像が形成される。ここで、本発明の画像形成方法においてに用いられる帯電部材は、静電潜像担持体に接触配置される接触帯電部材であれば、形状については、特に限定されるものではなく、図2に示したようなローラー状であっても、ブレード状やブラシ状等、いずれのものでよい。これらの帯電部材に印加される電圧は、直流電圧は絶対値で200〜2,000Vであることが好ましく、交流電圧は、ピーク間電圧が400〜4,000Vで、周波数が200〜3,000Hzであることが好ましい。

【0081】次いで、磁石を内包するトナー担持体5の表面上に、トナー層厚規制部材6により、本発明のトナーによって、トナーコート層が形成され、現像部に担持・搬送される。現像部においては、静電潜像担持体1の導電性基体とトナー担持体5との間のバイアス印加手段8により、交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスを印加しながら、静電潜像担持体1上に形成されている静電潜像を現像してトナー像が形成される。

【0082】現像されたトナー像は、転写紙Pを搬送し転写装置としての転写ローラー9及び電圧印加手段10により、転写紙Pの背面からトナーと逆極性の電荷が加えられて、転写紙P上へと静電転写される。次に、トナ



一を転写した転写紙Pを、加熱加圧ローラー定着器12を透過させることにより、定着画像が得られる。転写工程後の静電潜像担持体上に残留するトナーは、クリーニング装置としてのクリーニングブレード11により除去されて、クリーナー14に回収され、再び、一次帯電以下の工程が繰り返される。

【0083】上述の感光ドラムの如き静電荷像担持体、現像装置、及びクリーニング手段の構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合してプロセスカートリッジを構成し、このプロセスカートリッジを装置本体に対して着脱可能に構成することもできる。例えば、帯電部材及び現像装置を感光体ドラムとともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールの如き案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。この時、上記のプロセスカートリッジの方にクリーニング手段を伴って構成してもよい。

【0084】図2は、本発明の装置ユニットであるプロセスカートリッジの一実施例を示したものである。本実施例では、現像装置4、ドラム状の静電荷像担持体（感光体ドラム）1、クリーニングブレード11を有するクリーナー14、一次帯電部材2を一体としたプロセスカートリッジ10が例示される。このようなプロセスカートリッジにおいては、現像装置4の磁性トナー13がなくなった時に、新たなカートリッジと交換される。図2に示した例では、現像装置4は磁性トナー13を保有しており、現像時には、感光体ドラム1とトナー担持体としての現像スリーブ5との間に所定の電界が形成され、現像工程が好適に実施されるためには、感光体ドラム1と現像スリーブ5との間の距離は非常に大切である。

【0085】図2に示したプロセスカートリッジにおいて、現像装置4は磁性トナー13を収容するためのトナー容器15と、トナー容器15内の磁性トナー13をトナー容器15から静電荷像担持体1に対面した現像域へと担持し、搬送する現像スリーブ5と、現像スリーブ5にて担持され、現像域へと搬送される磁性トナーを所定厚さに規制し、現像スリーブ上にトナー薄層を形成するためのトナー層厚規制部材としての弾性ブレード6とを有する。

【0086】前記現像スリーブ5は、任意の構造とし得る。通常は、図示しない磁石を内蔵した非磁性の現像スリーブ5から構成される。現像スリーブ5は、図示されているように円筒状の回転体とすることもできる。循環移動するベルト状とすることも可能である。その材質としては、通常、アルミニウムやSUSが用いられることが好ましい。

【0087】前記弾性ブレード6は、ウレタンゴム、シリコンゴム、NBRの如きゴム弾性体；リン青銅、ステンレス板の如き金属弾性体；ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレン如き樹脂弾性体で形成された

弾性板で構成される。弾性ブレード6は、その部材自体の持つ弾性により現像スリーブ5に当接され、鉄の如き剛体から成るブレード支持部材にてトナー容器15に固定される。弾性ブレード6は、線圧5～80 g/cmで現像スリーブ5の回転方向に対してカウンター方向に当接していることが好ましい。このような弾性ブレード6の代わりに、鉄の如き磁性ドクターブレードを用いることも可能である。

【0088】一次帯電手段としては、接触帯電部材として帯電ローラー2を用いて説明したが、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよい。この接触帯電部材は、帯電によるオゾンの発生が少ない点で好ましい。転写手段としては、転写ローラー9を用いて説明したが、転写ブレードの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ転写手段でもよい。しかしながら、こちらも転写によるオゾンの発生が少ない点で接触帯電手段の方が好ましい。

【0089】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、「部」は質量部を意味する。

【0090】[1]疎水性シリカ微粉体の製造及びその物性

（疎水性シリカ微粉体A）比表面積200 m<sup>2</sup>/g、一次粒子の個数平均粒径が9 nmの原体シリカ50 kgを2 m<sup>3</sup>の反応槽に投入した。その後、槽内の窒素置換を行い、次いで130℃に制御された加圧水蒸気を所定量槽内に導入し反応槽を密閉した。この雰囲気下において、槽内温度を250℃に設定し、密閉した反応槽内にヘキサメチルジシラザンを8 kg導入し、80分間反応を行った。この反応時におけるヘキサメチルジシラザンに対する水蒸気のモル比は0.6であった。その後、未反応のヘキサメチルジシラザンを除去するために反応槽内の窒素置換を行った。100℃に保温された処理剤投入管から、25℃における粘度が100センチストークスのジメチルシリコンオイルを原液のまま希釈せずに5 kgを噴霧処理して疎水化処理を行い、その後250℃で30分間加熱して疎水性シリカ微粉体Aを得た。得られた疎水性シリカ微粉体Aの物性値（透過率以外）を表1に、透過率を表2に示した。

【0091】（疎水性シリカ微粉体B）ジメチルシリコンオイルの処理量が、原体シリカ100部に対して15部になるように、処理剤投入管からのジメチルシリコンオイルの供給量を代える以外は疎水性シリカ微粉体Aと同様の方法で疎水性シリカ微粉体Bを得た。得られた疎水性シリカ微粉体Bの物性値を表1及び表2に示した。

【0092】（疎水性シリカ微粉体C）ジメチルシリコンオイルの処理量が、原体シリカ100部に対して40部になるように、処理剤投入管からのジメチルシリコ

ンオイルの供給量を代える以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で疎水性シリカ微粉体 C を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 C の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0093】(疎水性シリカ微粉体 D) ジメチルシリコーンオイルの処理量が、原体シリカ 100 部に対して 5 部になるように、処理剤投入管からのジメチルシリコーンオイルの供給量を代える以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で疎水性シリカ微粉体 D を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 D の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0094】(疎水性シリカ微粉体 E) ヘキサメチルジシラザンの処理量が、原体シリカ 100 部に対して 24 部になるように、処理剤投入管からのヘキサメチルジシラザンの供給量を代える以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で疎水性シリカ微粉体 E を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 E の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0095】(疎水性シリカ微粉体 F) ヘキサメチルジシラザンの処理量が、原体シリカ 100 部に対して 32 部になるように、処理剤投入管からのヘキサメチルジシラザンの供給量を代える以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で疎水性シリカ微粉体 F を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 F の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0096】(疎水性シリカ微粉体 G) 比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  の原体シリカに代えて、比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子の個数平均粒径が  $8 \text{ nm}$  の原体シリカを用いる以外は、疎水性シリカ微粉体 E と同様の方法で疎水性シリカ微粉体 G を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 G の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0097】(疎水性シリカ微粉体 H) 疎水性シリカ微粉体 A の製造と同様にして、水蒸気のマール比を 0.1 としてヘキサメチルジシラザン処理を行い、ヘキサメチルジシラザン処理シリカ微粉体をジメチルシリコーンオイルで処理する際に、処理剤投入管から供給する原液のジメチルシリコーンオイルに代えて、 $25^\circ\text{C}$  における粘度  $100 \text{ センチストークス}$  のジメチルシリコーンオイルを

n-ヘキサンに溶解させて希釈した希釈溶液を使用し、更に、温調していない処理剤投入管から反応槽内に供給しながら噴霧処理して疎水化処理を行い、その後、 $350^\circ\text{C}$  で 20 分間加熱して疎水性シリカ微粉体 H を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 H の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0098】(疎水性シリカ微粉体 I) 疎水性シリカ微粉体 A の製造時に得たヘキサメチルジシラザン処理シリカ微粉体をジメチルシリコーンオイルで処理せずに得られたものを疎水性シリカ微粉体 I とした。疎水性シリカ微粉体 I の物性値を表 1 及び表 2 に示した。

【0099】(疎水性シリカ微粉体 J) 原体シリカをヘキサメチルジシラザン処理する際に、槽内に加圧水蒸気を導入せずに、ヘキサメチルジシラザンのみをミキサー内へ供給して疎水化処理を行ったこと以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で、疎水性シリカ微粉体 J を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 J の物性を表 1 及び表 2 に示した。

【0100】(疎水性シリカ微粉体 K) 原体シリカをヘキサメチルジシラザン処理する際に、槽内に加圧水蒸気を導入せずに、ヘキサメチルジシラザンのみをミキサー内へ供給して疎水化処理を行い、温調していない処理剤投入管からジメチルシリコーンオイルを原液のまま希釈せずに噴霧処理して疎水化処理を行う以外は疎水性シリカ微粉体 A と同様の方法で、疎水性シリカ微粉体 K を得た。得られた疎水性シリカ微粉体 K の物性値 (透過率以外) を表 1 に、透過率を表 2 に示した。

【0101】(疎水性シリカ微粉体 L) 市販されている疎水性シリカである日本アエロジル社製 R-972 を疎水性シリカ微粉体 L とした。

【0102】(疎水性シリカ微粉体 M) 市販されている疎水性シリカであるワッカーケミカル社製「H-200」を疎水性シリカ微粉体 M とした。

【0103】

【表 1】

表 1 : 疎水性シリカ微粉体の製造条件及び物性

疎水性シリカ微粉体	疎水化処理							疎水性シリカ微粉体の物性		
	シランカップリング処理			シリコンオイル処理				カーボン量(質量%)	比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )	電荷量( $\mu\text{C/g}$ )
	処理量* (質量部)	水蒸気 の存在 の有無	処理 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	処理量* (質量部)	溶剤使 用有無	加熱 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱			
A	16	有	250	10	無	250	有	5.0	110	-101
B	16	有	250	15	無	250	有	6.2	103	-110
C	16	有	250	40	無	250	有	12.5	90	-132
D	16	有	250	5	無	250	有	3.9	115	-95
E	24	有	250	10	無	250	有	5.1	108	-103
F	32	有	250	10	無	250	有	5.2	107	-104
G	24	有	250	10	無	250	有	6.4	140	-150
H	16	有	250	10	有	350	有	5.0	111	-88
I	16	有	250	-	-	-	-	2.7	125	-85
J	16	無	250	10	無	250	有	4.8	109	-95
K	16	無	250	10	無	250	無	4.7	112	-90
L	日本アエロジル社製: R-972							2.5	120	-70
M	ワッカーケミカル社製: H-2000							2.8	115	-85

\*: 原体シリカ 100 重量部に対する量

【0104】

【表2】

表 2 : メタノール滴下透過率曲線から読み取った各メタノール含有量  
( 体積 % ) に対する透過率 ( % ) の値

	測定用サンプル液中のメタノール含有率 ( 体積 % )													
	60	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
疎水性 シリカ A	98 以上	98 以上	98	97	95	93	88	80	65*	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ B	98 以上	98 以上	98 以上	98	96	95	90	87	65* ( 77.5 の時 )					-
疎水性 シリカ C	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	95	92	90	85	65*	-	-	-	-
疎水性 シリカ D	98 以上	98 以上	98	97	95	92	80	65*	-	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ E	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	97	96	95	92	65*	-	-	-	-
疎水性 シリカ F	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	93	88	83	67* ( 80.5 の時 )	
疎水性 シリカ G	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	97	92	80	55*	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ H	98 以上	98 以上	98	96	90	83	75	65* ( 75.5 の時 )				-	-	-
疎水性 シリカ I	98 以上	98 以上	98	94	89	82	65*	-	-	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ J	98 以上	98 以上	98	95	90	83	72	67*	-	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ K	98 以上	98 以上	98	91	86	80	65*	-	-	-	-	-	-	-
疎水性 シリカ L ( R972 )	メタノール 40 体積 % の時に終点となる。													
疎水性 シリカ M ( H-2000 )	95	メタノール 63 体積 % の時に終点となる。												

\* : 滴定終点を示す。

【 0 1 0 5 】

〔 トナーの作成及び評価結果 〕

＜ 実施例 1 ＞

- ・ 結着樹脂 ( スチレン系樹脂 ) 100 部
- ・ 磁性体 (  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ) 90 部
- ・ 荷電制御剤 ( モノアゾ鉄錯体 ) 2 部
- ・ ワックス ( ポリプロピレン ) 3 部

上記混合物を、130℃に加熱された2軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、更に、エルボージェット分級機で重量平均粒径6.8μmのトナー粒子を得た。

【 0 1 0 6 】 上記トナー粒子100部に、比表面積110 [  $\text{m}^2/\text{g}$  ] の疎水性シリカ微粉体Aを加えて、ヘンシェルミキサーで混合して表3に示す物性を有する本実施例のトナー1を得た。図3に示すプロセスカートリッジを装着した図2に示した構成の画像形成装置を用い、以下の画像評価方法に従い、評価を行った。その際、プロセスカートリッジとしてヒューレットパッカード社製「LJ-6L」を用いた。そして、この「LJ-6L」のプロセスカートリッジに上記で得た本実施例のトナー1をセットして画像形成を行なった。得られた結果を表3に示した。上記「LJ-6L」は、一次帯電部材とし

て、感光体表面に当接する接触帯電ローラーを用い、この帯電ローラーに、直流電圧：-625V、交流電圧：ピーク間電圧1.8kV、周波数370Hzの帯電電圧を印加して、感光体に一次帯電を行うものである。又、転写ローラーには、2.3kVの電圧を印加して転写を行った。

【 0 1 0 7 】 ( 1 ) ドラム融着の評価  
画像面積比率約3%画像を、高温・高湿環境(33.0℃、95%RH)下で2,500枚連続プリントアウトした後、A4サイズの記録紙全面にベタ黒画像を形成し、ベタ黒画像上に生ずる白点の発生程度を評価した。評価は、下記の基準によって行なった。

- A : A4サイズの記録紙上に白点が全く発生しない。
- B : AとCの中間レベル。
- C : A4サイズの記録紙上に白点が10点程度みられる。

D：CとEの中間レベル。

E：A4サイズの記録紙上に白点が100点以上見られる。

#### 【0108】(2) 画像流れ

画像面積比率約3%の画像を高温・高湿環境(33.0℃、95%RH)下で2500枚連続プリントアウトした後、2500枚後の画像流れの程度により評価した。本評価においては、経験上、画像流れが発生し易いタルクを填料として用いている紙(33.0℃、95%RHで吸湿量10%にしたもの)を評価用紙とした。尚、紙の吸湿量は、Infrared Engineering製MOISTREX MX 5000を用いて測定した。評価は、下記の基準によって行なった。

A：画像流れが全く発生しない。

B：AとCの中間レベル。

C：画像流れが発生しているが、文字が何か判別できる。

D：CとEの中間レベル。

E：画像流れが発生し、文字が何か判別できない。

#### 【0109】(3) ドラム削れ

画像面積比率約3%の画像を低温・低湿環境(15.0℃、10%RH)下で3,000枚連続プリントアウトした後、ドラムの削れ量を測定し、1,000枚の値に換算した値を用いた。測定は、フィッシャー社製の膜厚測定機を用いて行った。

#### 【0110】(4) 転写効率

常温常湿環境(25.0℃、60%RH)において、ドラム上に形成されたベタ黒画像から転写効率を調査した。転写効率の値は、転写後の転写紙上に存する単位面積あたりのトナー量に転写後のドラム上に残った単位面積あたりのトナー量を加えた値で、転写後の転写紙上に存する単位面積あたりのトナー量を割った値である。

【0111】<実施例2>磁性体の含有量を100部とし、重量平均粒径が5.8 $\mu$ mのトナー粒子を作製して使用する以外は、実施例1と同様にして表3に示す物性を有する本実施例のトナーを得た。得られたトナーにつ

いて実施例1と同様にして評価して結果を表3に示した。

【0112】<実施例3>トナー粒子100部に対して、シリカAに加えて、更に、第2の無機微粉体として一次粒子の個数平均粒径が1.8 $\mu$ mのチタン酸ストロンチウム0.6部を外添剤として使用する以外は実施例2と同様にして、表3に示す物性を有する本実施例のトナーを得た。得られたトナーについて実施例1と同様にして評価して、結果を表3に示した。

【0113】<実施例4～実施例9>使用する疎水性シリカ微粉体として、疎水性シリカ微粉体B～Gを夫々使用する以外は、実施例3と同様にして、表3に示す物性を有する実施例4～実施例9のトナーを得た。得られた夫々のトナーについて実施例1と同様にして評価して、結果を表3に示した。

【0114】<比較例1>本発明で規定する特有の疎水特性を有さない疎水性シリカ微粉体であるシリカHを使用する以外は、実施例1と同様にして、表3に示す物性を有する本比較例のトナーを得た。得られたトナーについて実施例1と同様にして評価して、結果を表3に示した。

【0115】<比較例2>トナー粒子100部に対して、シリカHを使用する以外に、更に、実施例3で使用したチタン酸ストロンチウムを0.6部加える以外は、比較例1と同様にして、表3に示す物性を有する本比較例のトナーを得た。得られたトナーについて実施例1と同様にして評価して結果を表3に示した。

【0116】<比較例3～7>本発明で規定する特有の疎水特性を有さない疎水性シリカ微粉体I～Mを使用する以外は、実施例1と同様にして、表3に示す物性を有する比較例3～7のトナーを得た。得られた夫々のトナーについて実施例1と同様にして評価して、結果を表3に示した。

【0117】

【表3】

表 3 : 評価結果

	外添剤		トナー粒子		トナー		評価結果				
	疎水性 シリカ 微粉体	第2無機 微粉体	重量平 均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	重量平 均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	帯電 極性	融着	流れ	ドラム 削れ量 ( $\mu\text{m/k}$ )	転写 効率 (%)	
実施例 1	A	無し	6.8	-10.0	6.8	負	B	D	2.00	87	
実施例 2	A	無し	5.8	-12.5	5.8	負	C	C	2.05	89	
実施例 3	A	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	C	B	2.25	89	
実施例 4	B	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	B	C	2.05	90	
実施例 5	C	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	A	D	1.95	92	
実施例 6	D	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	C	B	2.30	88	
実施例 7	E	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	A	A	1.95	91	
実施例 8	F	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	A	A	1.92	92	
実施例 9	G	チタン酸 ストロンチウム	5.8	-12.5	5.8	負	B	A	2.05	92	
比較例 1	H	無し	6.8	-10.0	6.8	負	C	E	2.15	84	
比較例 2	H	チタン酸 ストロンチウム	6.8	-10.0	6.8	負	D	C	2.45	85	
比較例 3	I	無し	6.8	-10.0	6.8	負	E	D	2.40	82	
比較例 4	J	無し	6.8	-10.0	6.8	負	D	E	2.15	85	
比較例 5	K	無し	6.8	-10.0	6.8	負	D	E	2.11	85	
比較例 6	L (R972)	無し	6.8	-10.0	6.8	負	E	E	2.25	82	
比較例 7	M (H-2000)	無し	6.8	-10.0	6.8	負	E	E	2.20	84	

## 【0118】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来用いられることのなかった高疎水性シリカ微粉体を含有させることで、高温高湿下においても、ドラム融着及び画像流れの発生を同時に防止でき、しかもドラム削れ量を減少でき、更に、転写効率を高めることができる優れた特性のトナーが提供される。又、本発明によれば、上記のトナーを用いることによって、優れた画像が得られ、しかも装置の耐久性の優れた画像形成方法及び画像装置が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】メタノール滴下透過率曲線の具体例を示した図である。

【図2】本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置の一例の概略を示した図である。

【図3】本発明のプロセカートリッジの一実施例を示す説明図である。

【図4】帯電量の測定に用いる測定装置の説明図である。

## 【符号の説明】

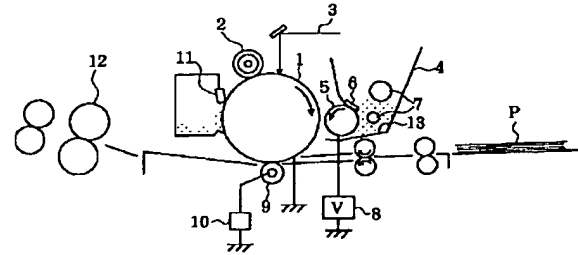
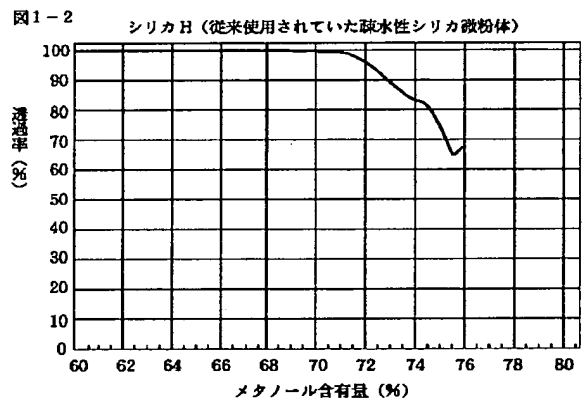
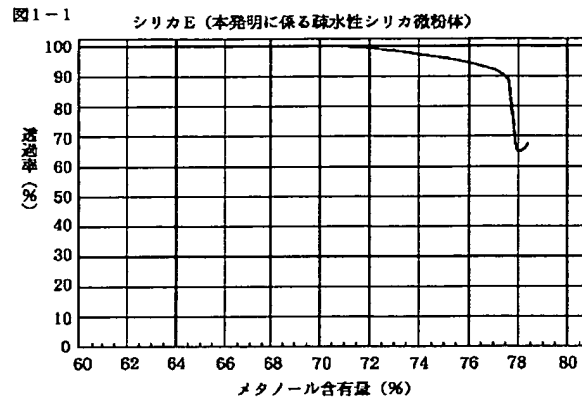
- 1 : 潜像担持体
- 2 : 一次帯電装置
- 3 : 露光光学系
- 4 : 現像装置
- 5 : トナー担持体
- 6 : トナー層厚規制部材
- 7 : トナー攪拌手段
- 8 : 現像バイアス電源
- 9 : 転写装置
- 10 : 転写電流発生装置
- 11 : クリーニング手段
- 12 : 定着装置
- 13 : トナー
- 14 : クリーナー
- 15 : トナー容器
- 16 : プロセカートリッジ
- 31 : 吸引器
- 32 : 測定容器
- 33 : スクリーン (400メッシュ)
- 34 : 金属製フタ

35: 真空計  
36: 風量調節弁  
37: 吸引口

38: コンデンサー  
39: 電位計

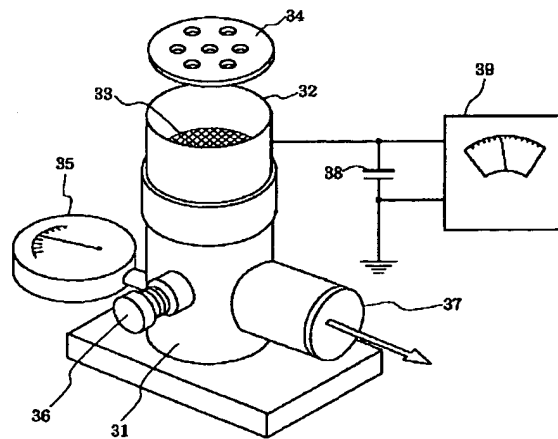
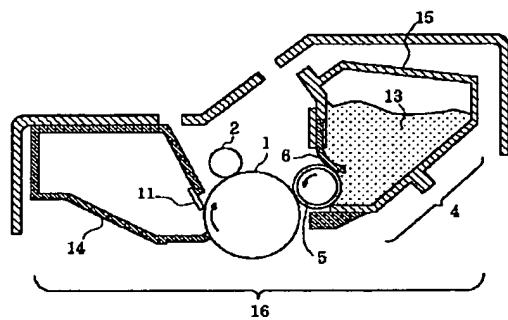
【図1】

【図2】



【図3】

【図4】



(22) 100-310884 (P2000-31 路 18

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08  
21/10

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 G 15/08  
21/00

ページ (参考)

5 0 7 L  
3 1 8